

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 739 863**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 12086**

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 08 L 95/00, C 08 J 3/24, C 08 K 5/52, 5/42, 3/30,  
E 01 C 7/18(C 08 L 95/00, 53:02)

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 16.10.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 18.04.97 Bulletin 97/16.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ELF ANTAR FRANCE SOCIETE  
ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : PLANCHE JEAN PASCAL et TURELLO  
PATRICK.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : ELF AQUITAINE PRODUCTION.

(54) **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERE A CARACTERE MULTIGRADE  
RENFORCE ET APPLICATION DES COMPOSITIONS OBTENUES A LA PRODUCTION DE LIANTS  
BITUME/POLYMERE POUR REVETEMENTS.**

(57) Des compositions bitume/polymère à intervalle de  
plasticité élargi sont produites en mettant en contact, entre  
100°C et 230°C et sous agitation, un bitume ou mélange de  
bitumes avec un élastomère réticulable au soufre et un  
agent de couplage donneur de soufre pour produire une  
composition bitume/polymère réticulée, puis en incorporant  
à ladite composition, maintenue entre 100°C et 230°C et  
sous agitation, un adjuvant acide choisi parmi les acides  
polyphosphoriques, les acides de formule  $R-(COO)_t-SO_3H$   
où  $t=0$  ou 1 et R désigne un radical monovalent hydrocar-  
byle jusqu'à  $C_{12}$  et les mélanges des deux types d'acide en-  
tre eux ou/et avec l'acide sulfurique, et en maintenant le  
milieu réactionnel obtenu entre 100°C et 230°C et sous  
agitation pendant au moins 10 minutes. Ces compositions  
bitume/polymère sont utilisables, directement ou après di-  
lution, pour former des liants bitumineux pour la réalisation  
de revêtements superficiels routiers, d'enrobés et de revê-  
tements d'étanchéité.

FR 2 739 863 - A1



L'invention a trait à un procédé de préparation de compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé. Elle concerne encore l'application des compositions obtenues à la production de liants bitume/polymère pour revêtements et notamment pour revêtements routiers ou pour revêtements d'étanchéité.

Par compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé, on entend, selon l'invention, des compositions bitume/polymère qui présentent un large intervalle de plasticité. Ledit intervalle est défini comme la différence entre la température de ramollissement bille et anneau (en abrégé TBA), révélatrice des propriétés à chaud du liant ou composition bitume/polymère, et le point de fragilité Fraass, révélateur des propriétés à froid de la composition bitume/polymère. Le liant bitumineux consistant en/ou à base de la composition bitume/polymère résistera d'autant mieux aux sollicitations à chaud et à froid que l'intervalle de plasticité est plus large.

Les grandeurs température de ramollissement bille et anneau (TBA) et point de fragilité Fraass mentionnées plus haut sont déterminées par des procédures normalisées comme indiqué ci-après :

- température de ramollissement bille et anneau : déterminée selon la norme NF T 66 008 et exprimée en °C ;
- point de fragilité Fraass : déterminé selon la norme NF T 66026 et exprimé en °C.

Un procédé de préparation de compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé est décrit dans la demande de brevet français N° 94 04577 du 18.04.1994 au nom de la demanderesse. Ce procédé consiste à mettre en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, un bitume ou mélange de bitumes avec, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,5 % à 20 % et de préférence 0,7 % à 15 % d'un élastomère réticulable au soufre et un agent de couplage donneur de soufre en quantité propre à fournir une quantité de soufre libre représentant

0,1 % à 20 % et de préférence 0,5 % à 10 % du poids de l'élastomère réticulable au soufre dans le milieu réactionnel formé des ingrédients bitume ou mélange de bitumes, élastomère et agent de couplage, pour produire une composition réticulée au soufre, puis à incorporer au milieu réactionnel résultant de la vulcanisation au soufre, maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, 0,005 % à 5 % et de préférence 0,01 % à 2,5 %, en poids du bitume, d'un adjuvant acide consistant en au moins un composé choisi dans le groupe formé par les acides phosphoriques, les acides boriques, l'acide sulfurique, les anhydrides desdits acides et l'acide chlorosulfurique et à maintenir le milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 20 minutes. L'adjuvant acide, que l'on utilise dans le procédé de la demande de brevet français N° 94 04577 peut consister en particulier en un ou plusieurs des composés choisis parmi  $H_3PO_4$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_3BO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SO_3$  et  $HSO_3Cl$ .

En poursuivant ses recherches, la demanderesse a mis en évidence que le procédé de la demande de brevet précitée pouvait être encore efficacement mis en oeuvre et même conduire à des performances améliorées en utilisant, à titre d'adjuvant acide, des composantes acides spécifiques non divulguées dans ladite demande de brevet.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation de compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé, du type dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, un bitume ou mélange de bitumes avec, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,5 % à 20 % et de préférence 0,7 % à 15 % d'un élastomère réticulable au soufre et un agent de couplage donneur de soufre en quantité propre à fournir une quantité de soufre libre représentant 0,1 % à 20 % et de préférence 0,5 à 10 % du poids de l'élastomère réticulable au soufre dans le milieu réactionnel formé des ingrédients bitume ou mélange de bitumes, élastomère et

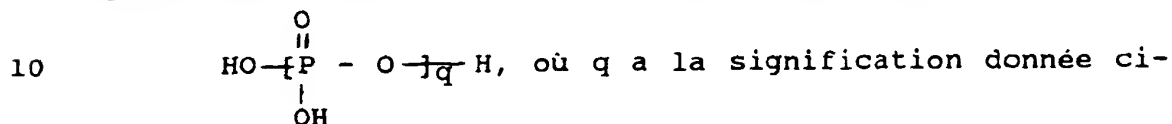
agent de couplage, pour produire une composition réticulée au soufre, puis on incorpore 0,005 % à 5 % et de préférence 0,01 % à 2,5 %, en poids du bitume ou mélange de bitumes, d'un adjuvant acide au milieu réactionnel résultant de la  
5 réticulation au soufre et maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation et l'on maintient le milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, ledit  
10 procédé se caractérisant en ce que l'adjuvant acide est choisi parmi les acides polyphosphoriques, les acides de formule  $R-(COO)_t-SO_3H$ , où  $t$  est zéro ou un et  $R$  est un radical hydrocarbyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , les mélanges d'au moins un acide polyphosphorique et d'acide sulfurique, les mélanges  
15 d'au moins un acide polyphosphorique et d'au moins l'un desdits acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ , les mélanges d'acide sulfurique et d'au moins l'un des acides  $R-(COO)_t-SO_3H$  et les mélanges d'acide sulfurique avec au moins un acide polyphosphorique et au moins l'un des acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ .

20       Avantageusement, l'adjuvant acide consiste en une association renfermant, en poids, 5 % à 100 % et plus particulièrement 20 % à 100 % d'un ou plusieurs acides polyphosphoriques et 95 % à 0 % et plus particulièrement 80 % à 0 % d'au moins un composé choisi dans le groupe formé  
25 de l'acide sulfurique et desdits acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ . Tout spécialement l'adjuvant acide consiste en une association constituée, en poids, de 20 % à 95 % et plus particulièrement de 40 % à 90 % d'un ou plusieurs acides polyphosphoriques et de 80 % à 5 % et plus particulièrement  
30 de 60 % à 10 % d'acide sulfurique et/ou d'acide méthane sulfonique.

Lorsque l'adjuvant acide est constitué d'une pluralité de composés acides, par exemple association d'un acide polyphosphorique et d'acide sulfurique, lesdits  
35 composés peuvent être incorporés soit en mélange soit successivement, au milieu réactionnel résultant de la réticulation au soufre.

Les acides polyphosphoriques, utilisables dans le procédé selon l'invention, sont des composés de formule brute  $P_qH_rO_s$  dans laquelle q, r et s sont des nombres positifs tels que  $q \geq 2$  et notamment allant de 3 à 20 ou plus et que  $5q+r-2s=0$ .

En particulier, lesdits acides polyphosphoriques peuvent être des composés linéaires de formule brute  $P_qH_{q+2}O_{3q+1}$  correspondant à la formule développée



dessus ou encore être des produits de structure bidimensionnelle voire même tridimensionnelle. Tous ces acides polyphosphoriques peuvent être considérés comme des produits de polycondensation par chauffage de l'acide métaphosphorique aqueux.

Les acides de formule  $R-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$  sont soit des acides sulfoniques de formule  $R-\text{SO}_3\text{H}$ , lorsque  $t=0$ , ou bien des acides de formule  $R-\text{COO}-\text{SO}_3\text{H}$ , lorsque  $t=1$ . Les acides de formule  $R-\text{COO}-\text{SO}_3\text{H}$  peuvent être considérés comme des adduits (adducts) d'acides monocarboxyliques  $R-\text{COOH}$  et de  $\text{SO}_3$  ou encore comme des anhydrides mixtes d'acides monocarboxyliques de formule  $R-\text{COOH}$  et d'acide sulfurique. Dans ces acides de formule  $R-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ , le radical R est un radical hydrocarbyle en  $C_1$  à  $C_{12}$  et plus spécialement en  $C_1$  à  $C_8$ . Ledit radical R peut consister notamment en un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_{12}$  et plus spécialement en  $C_1$  à  $C_8$ , notamment méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, un radical cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  et plus particulièrement en  $C_6$  à  $C_8$  ou encore un radical aromatique monovalent en  $C_6$  à  $C_{12}$  et plus spécialement en  $C_6$  à  $C_8$ , notamment phényle, tolyle pour le radical aromatique et cyclohexyle, cyclopentyle ou cycloheptyle pour le radical cycloalkyle. Des exemples d'acides sulfoniques de formule  $R-\text{SO}_3\text{H}$  utilisables dans le procédé selon l'invention sont tels que l'acide méthane sulfonique, l'acide éthane sulfonique, l'acide propane sulfonique, l'acide benzène sulfonique et l'acide toluène sulfonique et tout spécialement l'acide

méthane sulfonique et l'acide éthane sulfonique. Comme acides de formule  $R-COO-SO_3H$ , on peut mentionner les acides  $CH_3-COO-SO_3H$  et  $CH_3-CH_2-COOSO_3H$ , qui sont des adduits de  $SO_3$  avec respectivement l'acide acétique et l'acide propionique.

5 Le bitume ou mélange de bitumes, que l'on utilise pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, est choisi avantageusement parmi les divers bitumes qui possèdent une viscosité cinématique à  $100^\circ C$  comprise entre  $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  et de préférence entre  $1 \times 10^{-4}$   
10  $\text{m}^2/\text{s}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces bitumes peuvent être des bitumes de distillation directe ou de distillation sous pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, des résidus de viscoréduction, voire même certaines coupes  
15 pétrolières ou des mélanges de bitumes et de distillats sous vide ou encore des mélanges d'au moins deux des produits venant d'être énumérés. Avantageusement, le bitume ou mélange de bitumes utilisé dans le procédé selon l'invention, outre une viscosité cinématique comprise dans  
20 les intervalles précités, présente une pénétrabilité à  $25^\circ C$ , définie suivant la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.

L'élastomère, que l'on emploie dans le procédé selon l'invention peut consister en un ou plusieurs polymères  
25 élastomériques tels que polyisoprène, polynorbornène, polybutadiène, caoutchouc butyle, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM). Avantageusement, ledit élastomère est constitué en partie, la partie restante  
30 consistant en un ou plusieurs polymères tels que précités ou autres, ou en totalité d'un ou plusieurs copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, et plus particulièrement d'un  
35 ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore

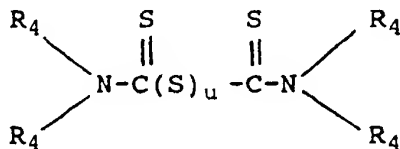
de styrène et d'isoprène carboxylé. Le copolymère de styrène et de diène conjugué, et en particulier chacun des copolymères précités, possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 5 % à 50 %. La masse  
5 moléculaire moyenne en poids du copolymère de styrène et de diène conjugué, et notamment celle des copolymères mentionnés ci-dessus, peut être comprise, par exemple, entre 10 000 et 600 000 daltons et se situe de préférence entre 30 000 et 400 000 daltons. De préférence, le copolymère de  
10 styrène et de diène conjugué est choisi parmi les copolymères di- ou triséquencés de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé qui ont des teneurs en styrène et des masses moléculaires  
15 moyennes en poids situées dans les intervalles définis précédemment.

L'agent de couplage donneur de soufre, que l'on utilise dans la préparation des compositions bitume/polymère selon l'invention, peut consister en un produit choisi dans  
20 le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre. En particulier, l'agent de couplage donneur de  
25 soufre est choisi parmi les produits M, qui renferment, en poids, de 0 % à 100 % d'une composante A consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100 % à 0 % d'une composante B consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre  
30 élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle, et les produits N, qui renferment une composante C consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de  
35 préférence de 0,05 à 0,5.

Le soufre élémentaire susceptible d'être utilisé pour constituer, en partie ou en totalité, l'agent de couplage est avantageusement du soufre en fleur et de

Les polysulfures d'hydrocarbyle susceptibles d'être employés pour former une partie ou la totalité de l'agent de couplage peuvent être choisis parmi ceux qui sont définis dans la citation FR-A-2528439 et qui répondent à la formule générale  $R_1 - (S)_m - (R_5 - (S)_n)_x - R_2$ , dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$

Lorsque l'agent de couplage renferme un accélérateur de vulcanisation donneur de soufre, ce dernier peut être choisi, en particulier, parmi les polysulfures de thiurame de formule



DP18688.DOC

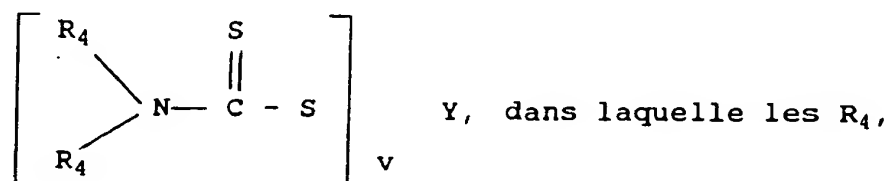


ou bien deux radicaux  $R_4$  fixés à un même atome d'azote sont reliés entre eux pour former un radical divalent hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_8$  et  $u$  est un nombre allant de 2 à 8.

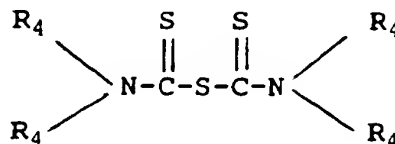
Comme exemples de tels accélérateurs de vulcanisation, on peut citer notamment les composés disulfure de dipentaméthylène thiurame, tétrasulfure de dipentaméthylène thiurame, hexasulfure de dipentaméthylénethiurame, disulfure de tétrabutylthiurame, disulfure de tétraéthylthiurame et disulfure de tétraméthylthiurame.

Comme autres exemples d'accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, on peut encore citer les disulfures d'alkylphénols et les disulfures tels que disulfure de morpholine et  $N,N'$ -disulfure de caprolactame.

Les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre utilisables pour former la composante C des agents de couplage de type produit N peuvent être des composés soufrés choisis notamment parmi le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, notamment benzothiazole thiolates métalliques et surtout benzothiazolesulfénamides, les dithiocarbamates de formule



identiques ou différents, ont la signification donnée plus haut,  $Y$  représente un métal et  $v$  désigne la valence de  $Y$ , et les monosulfures de thiurame de formule



dans laquelle les  $R_4$  ont la signification donnée plus haut.

Des exemples d'accélérateurs de vulcanisation du type des mercaptobenzothiazoles peuvent être tels que mercaptobenzothiazole, benzothiazole thiolate d'un métal tel

que zinc, sodium, cuivre, disulfure de benzothiazyle, 2-benzothiazolepentaméthylènesulfénamide, 2-benzothiazolethiosulfénamide, 2-benzothiazoledihydrocarbylsulfénamides pour lesquelles le radical hydrocarbyle est un radical  
5 éthyle, isopropyle, tertibutyle, cyclohexyle, et N-oxydiéthylène 2-benzothiazolesulfénamide.

Parmi les accélérateurs de vulcanisation du type des dithiocarbamates de formule précitée, on peut citer les composés diméthyldithiocarbamates de métaux tels que cuivre,  
10 zinc, plomb, bismuth et sélénium, diéthyldithiocarbamates de métaux tels que cadmium et zinc, diamyldithiocarbamates de métaux tels que cadmium, zinc et plomb et pentaméthylènedithiocarbamate de plomb ou zinc.

A titre d'exemples de monosulfures de thiurame ayant  
15 la formule donnée plus haut, on peut citer les composés tels que monosulfure de dipentaméthylènthiurame, monosulfure de tétraméthylthiurame, monosulfure de tétraéthylthiurame et monosulfure de tétrabutylthiurame.

D'autres accélérateurs de vulcanisation non donneurs  
20 de soufre, qui n'appartiennent pas aux familles définies plus haut, peuvent être également utilisés. De tels accélérateurs de vulcanisation peuvent être tels que diphényl-1,3 guanidine, diorthotolylguanidine et oxyde de zinc, ce dernier composé pouvant être employé éventuellement  
25 en présence d'acides gras du type acide stéarique, acide laurique, acide éthylcaproïque.

Pour plus de détails sur les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et non donneurs de soufre utilisables dans la constitution de l'agent de couplage, on  
30 peut se référer aux citations EP-A-0360656 et EP-A-0409683, dont le contenu est incorporé à la présente description par référence, de même que le contenu de la citation FR-A-2528439.

De par sa composition, comme indiqué plus haut,  
35 l'agent de couplage peut être du type monocomposante ou du type multicomposante, l'agent de couplage du type multicomposante pouvant être formé préalablement à son utilisation ou encore produit in situ dans le milieu dans

lequel il doit être présent. L'agent de couplage du type multicomposante préformé ou du type monocomposante ou les composantes de l'agent de couplage du type multicomposante formé in situ peuvent être mis en oeuvre tels quels, par exemple à l'état fondu, ou bien en mélange, par exemple en solution ou en suspension, avec un diluant, par exemple un composé hydrocarboné.

Le procédé de préparation des compositions bitume/polymère selon l'invention est avantageusement mis en oeuvre en mettant tout d'abord en contact l'élastomère réticulable au soufre avec le bitume ou mélange de bitumes, en utilisant une proportion d'élastomère, par rapport au bitume ou mélange de bitumes, choisie comme défini précédemment pour cette proportion, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures et par exemple de l'ordre de 1 heure à 8 heures, pour former un mélange homogène, puis en incorporant au dit mélange l'agent de couplage donneur de soufre en quantité appropriée choisie dans les intervalles définis plus haut pour ladite quantité et en maintenant le tout sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère avec le bitume ou mélange de bitumes, pendant une durée au moins égale à 10 minutes et généralement allant de 10 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 30 minutes à 180 minutes, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère réticulée, et enfin, au dit produit de réaction, maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, on incorpore l'adjuvant acide en quantité désirée, choisie dans les intervalles définis précédemment pour ladite quantité, et l'on maintient le milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre

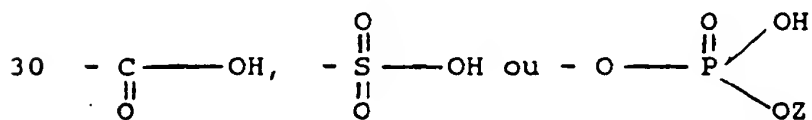
120°C et 190°C, et sous agitation pendant une durée allant de 10 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 30 minutes à 4 heures, pour former la composition bitume/polymère à intervalle de plasticité élargi.

5 Le mélange réactionnel formé du bitume ou mélange de bitumes, de l'élastomère réticulable au soufre et de l'agent de couplage donneur de soufre, qui conduit à la composition bitume/polymère réticulée que l'on soumet ensuite à l'action de l'adjuvant acide, peut être encore additionné de 1 % à  
10 40 % et plus particulièrement de 2 % à 30 %, en poids du bitume, d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé  
15 plus spécialement entre 150°C et 400°C. Cette huile hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère  
20 paraffinique, une huile de houille ou encore une huile d'origine végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter l'évaporation au moment de son addition au bitume et en même temps suffisamment "légère" pour être éliminée au maximum après répardage de la composition bitume/polymère la  
25 contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés mécaniques qu'aurait présentées, après répardage à chaud, la composition bitume/polymère préparée sans utiliser d'agent fluxant. L'agent fluxant peut être ajouté au milieu réactionnel que l'on forme à partir du bitume, de  
30 l'élastomère réticulable au soufre et de l'agent de couplage donneur de soufre, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu réactionnel, la quantité d'agent fluxant étant choisie, dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

35 Au milieu réactionnel formé du bitume ou mélange de bitumes, de l'élastomère réticulable au soufre, de l'agent de couplage donneur de soufre et éventuellement de l'agent fluxant, qui sert à produire la composition bitume/polymère

réticulée que l'on traite ensuite par l'adjuvant acide, on peut encore ajouter, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu réactionnel, des additifs divers et notamment des composés azotés du type amine ou amide  
 5 comme ceux définis dans la citation EP-A-0409683, à titre de promoteurs d'adhésion de la composition bitume/polymère finale aux surfaces minérales, lesdits composés azotés étant incorporés au dit milieu réactionnel, de préférence, avant l'addition de l'agent de couplage donneur de soufre à ce  
 10 milieu réactionnel, de manière à ce que ces composés azotés soient greffés sur l'élastomère réticulé présent dans la composition bitume/polymère finale.

Le milieu constitué du bitume ou mélange de bitumes, de l'élastomère réticulable au soufre, de l'agent de couplage  
 15 donneur de soufre et éventuellement de l'agent fluxant, à partir duquel on forme la composition bitume/polymère réticulée soumise ensuite à l'action de l'adjuvant acide, peut également renfermer, en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,1 % à 5 % et de préférence 0,2 % à 3 % d'un  
 20 additif antigélifiant, ajouté audit milieu avantageusement avant l'incorporation de l'agent de couplage donneur de soufre, lequel additif antigélifiant répond à la formule  $R_6-X$ , dans laquelle  $R_6$  est un radical hydrocarboné monovalent saturé ou insaturé en  $C_2$  à  $C_{50}$  et plus particulièrement en  
 25  $C_2$  à  $C_{40}$ , par exemple radical alkyle, alkényle, alkylaryle, alkadiényle, alkatriényle ou encore radical du type polycyclique à cycles condensés, et  $X$  représente un groupement fonctionnel



avec  $Z$  désignant un atome d'hydrogène ou un radical  $R_6$ .  
 L'additif antigélifiant peut être choisi en particulier  
 35 parmi les acides carboxyliques à chaîne grasse saturée ou insaturée, notamment acide pélargonique, acide laurique, acide stéarique, acide palmitique, acide oléique, les acides alkylarènesulfoniques portant une ou deux chaînes grasses saturées ou insaturées sur le noyau, notamment acide

nonylbenzènesulfonique, acide dodécylbenzènesulfonique, acide didodécylbenzènesulfonique, les acides polycycliques à cycles condensés, notamment acide abiétique et acides résiniques en dérivant, les monohydrocarbylesters et dihydrocarbylesters de l'acide phosphorique encore appelés acides monohydrocarbylphosphoriques et dihydrocarbylphosphoriques, notamment acides monoalkylphosphoriques et acides dialkylphosphoriques pour lesquels le radical alkyle est en C<sub>2</sub> à C<sub>18</sub>, par exemple éthyle, éthyl-2 hexyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, octadécyle, les mélanges d'acides carboxyliques à chaîne grasse et les mélanges d'acides abiétique ou résiniques et d'acides carboxyliques à chaîne grasse.

Dans une forme de mise en oeuvre du procédé selon l'invention utilisant une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, à titre d'agent fluxant, l'élastomère réticulable au soufre et l'agent de couplage donneur de soufre sont incorporés au bitume ou mélange de bitumes sous la forme d'une solution mère de ces produits dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.

La solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée servant de solvant, élastomère et agent de couplage, sous agitation, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et plus particulièrement entre 40°C et 120°C, pendant un temps suffisant, par exemple d'environ 30 minutes à environ 90 minutes, pour obtenir une dissolution complète de l'élastomère et de l'agent de couplage dans l'huile hydrocarbonée.

Les concentrations respectives de l'élastomère et de l'agent de couplage dans la solution mère peuvent varier assez largement en fonction notamment de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre l'élastomère et l'agent de couplage. Ainsi, les quantités respectives d'élastomère et d'agent de couplage peuvent représenter avantageusement 5 % à 40 % et 0,02 % à 15 % du poids de l'huile hydrocarbonée. Une solution mère préférée renferme, comptés en poids de l'huile hydrocarbonée employée comme

solvant, 10 % à 35 % d'élastomère et 0,1 % à 5 % d'agent de couplage.

Pour préparer les compositions bitume/polymère selon l'invention en produisant, par la technique de la solution  
5 mère, la composition bitume/polymère réticulée au soufre, que l'on soumet ensuite à l'action de l'adjuvant acide, on mélange la solution mère de l'élastomère et de l'agent de couplage avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous  
10 agitation, ceci étant effectué, par exemple, en ajoutant la solution mère au bitume ou mélange de bitumes maintenu sous agitation à la température entre 100°C et 230°C, puis on maintient le mélange résultant sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, par exemple à la  
15 température utilisée pour le mélange de la solution mère au bitume ou mélange de bitumes, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et généralement allant de 10 minutes à 90 minutes, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère réticulée, et enfin, au dit  
20 produit de réaction, maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, on incorpore l'adjuvant acide en quantité désirée, choisie dans les intervalles définis précédemment pour ladite quantité, et l'on maintient le  
25 milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation pendant une durée allant de 10 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 30 minutes à 4 heures, pour former la  
30 composition bitume/polymère à intervalle de plasticité élargi.

La quantité de solution mère mélangée au bitume ou mélange de bitumes est choisie pour fournir les quantités  
35 désirées, par rapport au bitume ou mélange de bitumes, d'élastomère et d'agent de couplage, lesdites quantités étant dans les fourchettes définies précédemment.

Une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée pour la préparation, par la technique de la

solution mère, de la composition bitume/polymère réticulée au soufre que l'on soumet ensuite à l'action de l'adjuvant acide, consiste à mettre en contact, à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, de 80 % à 5 95 % en poids de bitume ou mélange de bitumes avec 20 % à 5 % en poids de la solution mère, cette dernière renfermant, en poids de l'huile hydrocarbonée servant de solvant, 10 % à 35 % d'élastomère et 0,1 % à 5 % d'agent de couplage, puis à 10 maintenir le mélange ainsi obtenu sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, et de préférence à la température utilisée pour la mise en contact du bitume ou mélange de bitumes avec la solution mère, pendant une durée au moins égale à 10 minutes et de préférence allant de 10 minutes à 60 minutes.

15 Les compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé, c'est-à-dire à intervalle de plasticité élargi, obtenues par le procédé selon l'invention peuvent être utilisées telles quelles ou bien diluées avec des proportions variables d'un bitume ou mélange de bitumes ou 20 d'une composition selon l'invention ayant des caractéristiques différentes pour constituer des liants bitume/polymère ayant une teneur choisie en élastomère réticulé, qui peut être soit égale (composition non diluée) ou bien inférieure (composition diluée) à la teneur en 25 élastomère réticulé des compositions bitume/polymère initiales correspondantes. La dilution des compositions bitume/polymère selon l'invention avec le bitume ou mélange de bitumes ou avec une composition selon l'invention de caractéristiques différentes peut être réalisée soit 30 directement à la suite de l'obtention desdites compositions, lorsqu'une utilisation quasi immédiate des liants bitume/polymère résultants est requise, ou bien encore après une durée de stockage plus ou moins prolongée des compositions bitume/polymère, lorsqu'une utilisation 35 différée des liants bitume/polymère résultants est envisagée. Le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la dilution d'une composition bitume/polymère selon l'invention peut être choisi parmi les bitumes définis précédemment



comme convenant à la préparation des compositions bitume/polymère. Le cas échéant, le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la dilution peut avoir été lui-même préalablement traité par un adjuvant acide selon  
5 l'invention.

La dilution d'une composition bitume/polymère selon l'invention par un bitume ou mélange de bitumes ou par une seconde composition selon l'invention à teneur plus faible en élastomère réticulé, pour former un liant bitume/polymère  
10 à teneur désirée en élastomère réticulé, inférieure à celle de la composition bitume/polymère à diluer, est généralement réalisée en mettant en contact, sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, des proportions  
15 convenables de la composition bitume/polymère à diluer et de bitume ou mélange de bitumes ou de seconde composition bitume/polymère selon l'invention. Par exemple, la quantité de bitume ou mélange de bitumes ou de seconde composition bitume/polymère utilisée pour la dilution peut être choisie  
20 pour que le liant bitume/polymère résultant de la dilution renferme une teneur en élastomère réticulé comprise entre 0,5 % et 5 %, plus particulièrement entre 0,7 % et 3 %, en poids du bitume et inférieure à la teneur en élastomère réticulé de la composition bitume/polymère selon l'invention  
25 soumise à la dilution.

Les liants bitume/polymère consistant en les compositions bitume/polymère selon l'invention ou résultant de la dilution desdites compositions par un bitume ou mélange de bitumes ou par une autre composition  
30 bitume/polymère selon l'invention, jusqu'à la teneur désirée en élastomère réticulé dans lesdits liants, sont applicables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud  
35 ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

En outre, les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume/polymère auxquelles on fait référence dans lesdits exemples sont les suivantes :

- pénétrabilité, exprimée en 1/10 de mm et déterminée selon la norme NF T 66004,
- température de ramollissement bille et anneau, exprimée en °C et déterminée par l'essai bille et anneau défini par la norme NF T 66008,
- caractéristiques rhéologiques en traction déterminées selon la norme NF T 46002 et comportant les grandeurs :
  - . élongation à rupture  $\epsilon_r$  en %,
  - . contrainte à la rupture  $\sigma_r$  en daN/cm<sup>2</sup>,
- indice de PFEIFFER (en abrégé IP) calculé par la relation
 
$$IP = \frac{20-500A}{1+50A} \text{ avec } A = \frac{\log_{10}800 - \log_{10}pen}{TBA-25}$$
 où "pen" et "TBA" désignent respectivement la pénétrabilité et la température bille et anneau, telles que définies plus haut, cet indice fournissant une indication de la susceptibilité thermique de la composition.

#### EXEMPLES 1 A 10 :

On préparait des compositions bitume/polymère témoins (exemples 1, 2, 6 et 7) et des compositions bitume/polymère selon l'invention (exemples 3 à 5 et 8 à 10), pour en évaluer et comparer les caractéristiques physicomécaniques.

On opérait dans les conditions suivantes.

Exemple 1 (témoin) : Préparation d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre et non traitée par l'adjuvant acide.

Dans un réacteur maintenu à 175°C et sous agitation, on introduisait 964 parties d'un bitume ayant une pénétrabilité, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, de 82 et 35 parties d'un copolymère bloc de styrène et de butadiène ayant une masse moléculaire moyenne en poids égale à 100 000 daltons et renfermant 25 % de

styrène. Après 2,5 heures de mélange sous agitation à 175°C, on obtenait une masse homogène.

A la masse homogène précitée, maintenue à 175°C, on ajoutait alors 1 partie de soufre cristallisé et on agitait encore l'ensemble à ladite température pendant 3 heures pour former une composition bitume/polymère réticulée.

Exemple 2 (témoin) : Préparation d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre et traitée ensuite par  $H_2SO_4$ .

On préparait une composition bitume/polymère comme décrit dans l'exemple 1, et, une fois la réaction de réticulation par le soufre achevée, on ajoutait 10 parties d'acide sulfurique à 90 % au contenu du réacteur, puis maintenait le milieu réactionnel ainsi formé, à 175°C et sous agitation pendant une durée égale à 2 heures.

Exemple 3 (selon l'invention) : Préparation d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre et traitée ensuite par un acide polyphosphorique.

On préparait une composition bitume/polymère comme décrit dans l'exemple 1, et, une fois la réaction de réticulation par le soufre achevée, on ajoutait 10 parties d'un acide polyphosphorique au contenu du réacteur, puis maintenait le milieu réactionnel ainsi formé, à 175°C et sous agitation pendant une durée égale à 2 heures. L'acide polyphosphorique utilisé répondait à la formule  $P_nH_{n+2}O_{3n+1}$ , n étant un nombre égal à environ 3.

Exemple 4 (selon l'invention) : Préparation d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre et traitée ensuite par un acide polyphosphorique et  $H_2SO_4$ .

On opérait comme décrit dans l'exemple 3, en remplaçant toutefois les 10 parties d'acide polyphosphorique par 6 parties d'un mélange renfermant 85 % d'acide polyphosphorique et 15 % d'acide sulfurique, ledit mélange étant préformé avant d'être ajouté au contenu du réacteur.

Exemple 5 (selon l'invention) : Préparation d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre et traitée ensuite par un acide polyphosphorique et  $H_2SO_4$  ajoutés successivement.

On préparait une composition bitume/polymère comme décrit dans l'exemple 1, et, une fois la réaction de réticulation par le soufre achevée, on ajoutait au contenu du réacteur 5 parties d'un acide polyphosphorique correspondant à celui utilisé dans l'exemple 3, puis 1 partie d'acide sulfurique à 90 %, et l'on maintenait le milieu réactionnel ainsi formé, à 175°C et sous agitation pendant 2 heures.

Exemples 6 à 10 : Préparation de compositions bitume/polymère diluées témoins et selon l'invention.

Les compositions bitume/polymère préparées comme décrit dans les exemples témoins 1 et 2 et les exemples 3 à 5 selon l'invention, étaient diluées avec le même bitume que celui défini dans l'exemple 1 jusqu'à une teneur finale de 1,5 % en polymère dans la composition diluée. L'opération de dilution était effectuée à 175°C et sous agitation et chaque composition diluée formée en fin d'addition du bitume de dilution était encore maintenue sous agitation à 175°C pendant une durée d'une heure pour parfaire son homogénéisation. Les compositions bitume/polymère diluées des exemples 6 à 10 étaient obtenues par dilution respectivement des compositions bitume/polymère selon les exemples 1 à 5.

Pour chacune des compositions bitume/polymère obtenues comme indiqué dans les exemples 1 à 10, on a déterminé les caractéristiques suivantes :

- pénétrabilité à 25°C (Pen. 25),
- température de ramollissement bille et anneau (TBA),
- point de Fraass (Fraass),
- indice de PFEIFFER (IPF),
- caractéristiques rhéologiques en traction, à savoir :
  - . contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ )
  - . élongation à la rupture ( $\epsilon_r$ )

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU

Exemples	Ordre d'introduction	Pen.25 (0,1mm)	TBA (°C)	Fraass (°C)	IPF	Traction à 20°C Vitesse = 500mm/min		Traction à 5°C Vitesse = 500mm/min	
						$\sigma(r)$	$\epsilon r (\%)$	$\sigma(r)$	$\epsilon r (\%)$
1	B + P + R	68	56	-24	1	0,98	> 700	6,7	> 700
2	B + P + R + AS	47	69	-26	2,5	1,7	> 700	7,5	> 700
3	B + P + R + AP	48	68	-25	2,4	1,6	> 700	7,3	> 700
4	B + P + R + (AP+AS)	55	69	-30	2,9	1,8	> 700	7,6	> 700
5	B + P + R + AP + AS	54	71	-32	3,2	1,9	> 700		> 700
6	B + P + R + B	69	50	-15	-0,4	0,24	> 700	3,0	> 700
7	B + P + R + AS + B	65	55	-22	0,6	0,6	> 700	3,2	> 700
8	B + P + R + AP + B	64	54	-17	0,4	0,55	> 700	3,1	> 700
9	B+P+R+(AP+AS)+B	68	56	-25	1	0,7	> 700	3,3	> 700
10	B+P+R+AP+AS+B	68	57	-26	1,2	0,8	> 700	3,5	> 700

. Ordre d'introduction : Ordre d'introduction des constituants de la composition bitume/polymère

B = Bitume ; P = copolymère bloc ; R = agent de couplage (soufre) ;

AP = acide polyphosphorique ; AS = acide sulfurique

.  $\sigma(r)$  exprimée en daN/cm<sup>2</sup>

Au vu des caractéristiques rassemblées dans le tableau, il apparaît que :

- les compositions bitume/polymère obtenues après traitement par l'adjuvant acide ont des propriétés, notamment une susceptibilité thermique évaluée par l'indice de PFEIFFER, nettement améliorées par rapport à celles des compositions bitume/polymère correspondantes non traitées par l'adjuvant acide ;

- l'utilisation d'un adjuvant acide du type acide polyphosphorique conduit à l'obtention de compositions bitume/polymère non diluées ou diluées, à large intervalle de plasticité, ayant des caractéristiques physicomécaniques comparables à celles des compositions bitume/polymère non diluées ou diluées correspondantes produites en utilisant  $H_2SO_4$  comme adjuvant acide ;

- l'utilisation d'un adjuvant acide résultant de l'association d'un acide polyphosphorique et d'acide sulfurique, soit prémélangés ou ajoutés successivement au milieu réactionnel, est plus efficace en termes de propriétés physicomécaniques des compositions bitume/polymère produites, et ce à teneur totale plus faible, que l'acide polyphosphorique ou l'acide sulfurique utilisés seuls.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de compositions bitume/polymère à caractère multigrade renforcé, dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, un bitume ou mélange de bitumes avec, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,5 % à 20 % d'un élastomère réticulable au soufre et un agent de couplage donneur de soufre en quantité propre à fournir une quantité de soufre libre représentant 0,1 % à 20 % du poids de l'élastomère réticulable au soufre dans le milieu réactionnel formé des ingrédients bitume ou mélange de bitumes, élastomère et agent de couplage, pour produire une composition réticulée au soufre, puis on incorpore 0,005 % à 5 %, en poids du bitume ou mélange de bitumes, d'un adjuvant acide au milieu réactionnel résultant de la réticulation au soufre et maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation et l'on maintient le milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, ledit procédé se caractérisant en ce que l'adjuvant acide est choisi parmi les acides polyphosphoriques, les acides de formule  $R-(COO)_t-SO_3H$ , où  $t$  est 0 ou 1 et  $R$  est un radical monovalent hydrocarbyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , les mélanges d'au moins un acide polyphosphorique et d'acide sulfurique, les mélanges d'au moins un acide polyphosphorique et d'au moins l'un desdits acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ , les mélanges d'acide sulfurique et d'au moins l'un des acides  $R-(COO)_t-SO_3H$  et les mélanges d'acide sulfurique avec au moins un acide polyphosphorique et au moins l'un des acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ .
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adjuvant acide consiste en l'association, en poids, de 5 % à 100 % et plus particulièrement de 20 % à 100 %

d'un ou plusieurs acides polyphosphoriques et de 95 % à 0 % et plus particulièrement de 80 % à 0 % d'au moins un composé choisi dans le groupe formé de l'acide sulfurique et desdits acides  $R-(COO)_t-SO_3H$ .

5

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'adjuvant acide consiste en l'association, en poids, de 20 % à 95 % et plus particulièrement de 40 % à 90 % d'un ou plusieurs acides polyphosphoriques et de 10 80 % à 5 % et plus particulièrement de 60 % à 10 % d'acide sulfurique et/ou d'acide méthane sulfonique.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les acides polyphosphoriques sont 15 des composés de formule  $P_qH_rO_s$ , dans laquelle q, r et s sont des nombres positifs tels que  $q \geq 2$ , notamment allant de 3 à 20, et que  $5q+r-2s=0$ , lesdits acides polyphosphoriques ayant en particulier la formule

20 
$$HO-\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} - O-\text{P}_q\text{H}_r\text{O}_s, \text{ q ayant la signification ci-dessus.}$$

5 - Procédé selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que les acides  $R-(COO)_t-SO_3H$  sont tels que R est 25 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{12}$  et plus spécialement en  $C_1$  à  $C_8$ , un radical cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  et plus particulièrement en  $C_6$  à  $C_8$  ou un radical aromatique monovalent en  $C_6$  à  $C_{12}$  et plus spécialement en  $C_6$  à  $C_8$ .

30

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité totale d'adjuvant acide incorporée au milieu réactionnel résultant de la 35 réticulation au soufre, représente 0,01 % à 2,5 % en poids du bitume ou mélange de bitumes.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le bitume ou mélange de bitumes



possède une viscosité cinématique à 100°C comprise entre  $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  et de préférence entre  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ .

- 5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le bitume ou mélange de bitumes présente une pénétrabilité, définie suivant la norme NF T 66 004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.
- 10 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'élastomère réticulable au soufre est choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué, ledit
- 15 diène étant en particulier tel que butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.
- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le copolymère de styrène et de diène conjugué renferme,
- 20 en poids, 5 à 50 % de styrène.
- 11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère de styrène et de diène conjugué est comprise
- 25 entre 10 000 et 600 000 daltons et de préférence entre 30 000 et 400 000 daltons.
- 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la quantité d'élastomère réticulable au soufre utilisée représente 0,7 % à 15 %
- 30 du poids du bitume ou mélange de bitumes.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la quantité d'agent de couplage donneur de soufre est choisie pour fournir une quantité
- 35 de soufre libre représentant 0,5 % à 10 % du poids de l'élastomère réticulable au soufre.

- 14- Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent de couplage donneur de soufre est choisi dans le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre.
- 15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de couplage donneur de soufre est choisi parmi les produits M, qui renferment, en poids, de 0 % à 100 % d'une composante A consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100 % à 0 % d'une composante B consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle, et les produits N, qui renferment une composante C consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de préférence de 0,05 à 0,5.
- 16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que sa mise en oeuvre consiste à :
- mettre en contact l'élastomère réticulable au soufre avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée suffisante, de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures et, par exemple de l'ordre de 1 heure à 8 heures, pour former un mélange homogène, puis
  - incorporer au dit mélange l'agent de couplage donneur de soufre et maintenir le tout sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère avec le

- bitume ou mélange de bitumes, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, notamment allant de 10 minutes à 5 heures et plus particulièrement de 30 minutes à 180 minutes, pour former un produit de
- 5 réaction constituant une composition bitume/polymère réticulée, et enfin
- incorporer la quantité désirée d'adjuvant acide au dit produit de réaction, maintenu à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement
- 10 entre 120°C et 190°C, et sous agitation et maintenir le milieu réactionnel renfermant l'adjuvant acide à la température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation pendant une durée allant de 10 minutes à
- 15 5 heures, plus particulièrement de 30 minutes à 4 heures, pour former la composition bitume/polymère à intervalle de plasticité élargi.
- 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le mélange réactionnel formé du
- 20 bitume ou mélange de bitumes, de l'élastomère réticulable au soufre et de l'agent de couplage donneur de soufre, conduisant à la composition bitume/polymère réticulée que l'on soumet ensuite à l'action de
- 25 l'adjuvant acide, est additionné, à un moment quelconque de sa constitution, de 1 % à 40 % et plus particulièrement de 2 % à 30 %, en poids du bitume ou mélange de bitumes, d'un agent fluxant.
- 30 18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit agent fluxant consiste en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé
- 35 plus spécialement entre 150°C et 400°C.
- 19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les coupes

pétrolières de caractère aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-paraffinique, les coupes pétrolières de caractère paraffinique, les huiles de houille et les huiles d'origine végétale.

20 - Procédé selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que l'élastomère réticulable au soufre et l'agent de couplage sont incorporés au bitume sous la forme d'une solution mère de ces produits dans l'huile hydrocarbonée.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, sous agitation, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et de préférence entre 40°C et 120°C.

22 - Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la solution mère renferme, comptés en poids de l'huile hydrocarbonée, 5 % à 40 % et de préférence 10 % à 35 % d'élastomère réticulable au soufre et 0,02 % à 15 % et de préférence 0,1 % à 5 % d'agent de couplage donneur de soufre.

23 - Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que l'on met en contact, entre 100°C et 230°C et sous agitation, de 80 % à 95 % en poids de bitume ou mélange de bitumes avec 20 % à 5 % en poids de la solution mère, cette dernière renfermant, en poids de l'huile hydrocarbonée servant de solvant, 10 % à 35 % d'élastomère réticulable au soufre et 0,1 % à 5 % d'agent de couplage, puis on maintient le mélange ainsi obtenu sous agitation entre 100°C et 200°C, pendant une durée au moins égale à 10 minutes et de préférence allant de 10 minutes à 60 minutes pour former la composition bitume/polymère réticulée, que l'on soumet ensuite à l'action de l'adjuvant acide.

- 24 - Application des compositions bitume/polymère obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 23, à la production de liants bitume/polymère, lesdits liants consistant en lesdites compositions utilisées telles  
5       quelles ou bien étant formés par dilution desdites compositions par un bitume ou mélange de bitumes ou par une composition bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 23 à teneur plus faible en  
10       élastomère réticulé, lesquels liants bitume/polymère sont notamment utilisables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements, notamment revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de  
15       revêtements d'étanchéité.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2739863

N° d'enregistrement  
national

FA 519306

FR 9512086

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-94 22958 (ELF ANTAR FRANCE ;GERMANAUD LAURENT (FR); PLANCHE JEAN PASCAL (FR)) 13 Octobre 1994	
	---	
A	FR-A-2 703 064 (ELF ANTAR FRANCE) 30 Septembre 1994	
	---	
A	DE-A-22 55 173 (SHELL INT RESEARCH) 16 Mai 1974	
	---	
A	US-A-5 070 123 (MORAN LYLE E) 3 Décembre 1991	
	---	
A	EP-A-0 096 638 (ELF FRANCE) 21 Décembre 1983	
	---	
A	EP-A-0 157 210 (KAO CORP) 9 Octobre 1985	
	---	
A	FR-A-2 528 439 (ELF FRANCE) 16 Décembre 1983	
	-----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 Juillet 1996		Leroy, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		